



SKRIPSI

**ISOLASI DAN IDENTIFIKASI SENYAWA SANTON  
TERSIKLISASI DARI KULIT AKAR *Garcinia  
dulcis***

**AVIARINA WIDYA ISMANTO  
NRP 1410 100 009**

**Dosen Pembimbing  
Prof. Dr. TASLIM ERSAM, MS.**

**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA dan ILMU PENGETAHUAN ALAM  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2014**



ISOLATION AND IDENTIFICATION OF CYCLIC  
XANTHONE COMPOUND FROM ROOT BARK  
*Garcinia dulcis*

AVIARINA WIDYA ISMANTO  
NRP 1410 100 009

Supervisor  
Prof. Dr. TASLIM ERSAM, MS.

CHEMISTRY DEPARTMENT  
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES  
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
SURABAYA  
2014

**ISOLASI DAN IDENTIFIKASI SENYAWA  
SANTON TERSIKLISASI DARI KULIT  
AKAR *Garcinia dulcis***

**SKRIPSI**

Diajukan untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar

Sarjana Program Studi S-1

Jurusan Kimia

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Surabaya

Disusun Oleh :

**AVIARINA WIDYA ISMANTO**

**NRP 1410 100 009**

**JURUSAN KIMIA**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM**

**INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER**

**SURABAYA**

**2014**

**LEMBAR PENGESAHAN**  
**ISOLASI DAN IDENTIFIKASI SENYAWA**  
**NANTON TERSIKLISASI DARI KULIT**  
**AKAR *Garcinia dulcis***

**SKRIPSI**

Disusun Oleh :

**AVIARINA WIDYA ISMANTO**  
**NRP 1410 100 009**

Surabaya, 05 Agustus 2014

Menyetujui,  
Dosen Pembimbing,

  
**Prof. Dr. Taslim Ersam, MS**  
**NIP. 19520816 197903 1 004**

Mengetahui,  
Ketua Jurusan Kimia,

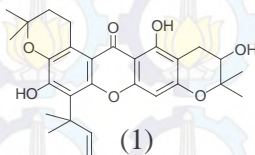
  
**Hamzah Fansuri, M.Si., Ph.D.**  
**NIP. 19691017 199412 1 001**

# ISOLASI DAN IDENTIFIKASI SENYAWA SANTON TERSIKLISASI DARI KULIT AKAR *Garcinia dulcis*

Nama : Aviarina Widya Ismanto  
NRP : 1410 100 009  
Pembimbing : Prof. Dr. Taslim Ersam, MS

## Abstrak

*Garcinia dulcis* (mundu) adalah tumbuhan dari famili Clusiaceae yang dilaporkan memiliki kandungan senyawa fenolat seperti santon. Senyawa tersebut diisolasi menggunakan metode ekstraksi dengan kromatografi cair vakum (kcv), kromatografi kolom gravitasi (kkg), kromatografi lapis tipis (klt) untuk monitoring dan rekristalisasi serta uji tiga eluen untuk mengetahui kemurnian. Penentuan struktur senyawa menggunakan data spektrum UV, IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , dan DEPT 135. Satu senyawa baru telah berhasil diisolasi dari kulit akar mundu yaitu 1,6,2'-trihidroksi-5-(1'',1''-dimetilalil)-BR-santon A (0,05 g) berupa padatan berwarna kuning dengan titik leleh 221-222 °C.



Kata kunci : *Garcinia dulcis*, santon, ekstraksi, fraksinasi, rekristalisasi

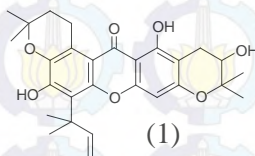


# ISOLATION AND IDENTIFICATION OF CYCLIC XANTHONE COMPOUND FROM ROOT BARK *Garcinia dulcis*

**Name** : Aviarina Widya Ismanto  
**NRP** : 1410 100 009  
**Advisor Lecturer** : Prof. Dr. Taslim Ersam, MS

## Abstract

*Garcinia dulcis* (mundu) is a plant of family Clusiaceae which reported to contain phenolic compounds such as xanthenes. This compound was isolated by extraction method using vacuum liquid chromatography (v.l.c), gravity column chromatography (g.c.c), and thin layer chromatography (t.l.c) to monitor, recrystallize as well as to test the purity using three eluent together. The structural determination conducted by using spectrum data of UV, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, and DEPT 135. A xanthone compound has been successfully isolated from the root bark mundu, namely 1,5,2'-trihydroxy-5-(1'',1''-dimethylallyl)-BR-xanthone A (0,05 g) as a yellow solid with melting point 221-222 °C.



**Keywords :** *Garcinia dulcis*, xanthone, extraction, fractionation, recrystallization

## KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadiran Allah SWT karena atas rahmat, taufik dan hidayahnya sehingga Skripsi yang berjudul **“ISOLASI DAN IDENTIFIKASI SENYAWA SANTON TERSIKLISASI DARI KULIT AKAR *Garcinia dulcis*”** dapat diselesaikan dengan baik.

Tulisan ini tidak akan terwujud tanpa bantuan, dukungan, doa dan dorongan dari semua pihak. Penulis sangat berterima kasih kepada:

1. Prof. Dr. Taslim Ersam, MS., selaku dosen pembimbing dan Ketua Laboratorium Kimia Bahan Alam yang telah memberikan pengarahan, saran, nasehat dan bimbingan selama proses penyusunan naskah Skripsi ini.
2. Hamzah Fansuri, M.Si, Ph.D, selaku Ketua Jurusan Kimia atas fasilitas yang telah diberikan hingga naskah Tugas Akhir ini dapat terselesaikan.
3. Arif Fadlan, S.Si, M.Si, selaku dosen wali dan penanggungjawab spektroskopi IR-ITS yang telah membimbing penulis mulai dari tingkat awal sampai akhir.
4. Kedua orang tua, kakak dan keluarga besarku yang selalu memberi dukungan, motivasi dan doa.
5. Teman-teman satu grup penelitian (Zahidatul Mustabsyiroh dan Rizki Viviyanti) yang selalu membantu, memberikan semangat dan motivasi.
6. Teman-teman Laboratorium Kimia Bahan Alam (mbak Wiwit, mbak Dini, mbak Mutia, mbak Prima, mbak Debora, mbak Fitri, Zahra, Rizka, Devin, Edwin, Siska dan Wiwit) yang telah membantu, memberikan semangat dan saran.

7. Teman-teman mahasiswa Kimia FMIPA C28 yang telah membantu, memberikan semangat, doa dan dukungannya.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa naskah Skripsi ini tidak sempurna, oleh karena itu penulis mengharapkan kritik dan saran yang membangun. Semoga Skripsi ini bermanfaat bagi pembaca.

Surabaya, 05 Agustus 2014

Penulis



## DAFTAR ISI

Abstrak .....	v
Abstract .....	vi
KATA PENGANTAR.....	vii
DAFTAR ISI .....	ix
DAFTAR GAMBAR .....	xi
DAFTAR TABEL .....	xii
BAB I PENDAHULUAN .....	1
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Rumusan Masalah .....	4
1.3 Hipotesis.....	4
1.4 Tujuan.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI .....	5
2.1 Famili Clusiaceae .....	5
2.2 Tinjauan Kimia Senyawa Santon .....	6
2.3 Metode Pemisahan .....	9
2.3.1 Ekstraksi .....	9
2.3.2 Kromatografi .....	9
2.4 Metode Pemurnian .....	10
2.4.1 Kristalisasi .....	10
2.5 Metode Pengujian Kemurnian.....	11
2.5.1 Uji Titik Leleh .....	11
2.6 Metode Penentuan Struktur .....	11
2.6.1 Spektrometer Ultraviolet .....	11
2.6.2 Spektrometer Inframerah.....	12

2.6.3 Spektrometer NMR.....	12
<b>BAB III METODOLOGI PENELITIAN .....</b>	<b>15</b>
3.1 Alat dan Bahan.....	15
3.1.1 Alat.....	15
3.1.2 Bahan .....	15
3.2 Isolasi dan Pemurnian .....	15
3.2.1 Uji Pendahuluan.....	15
3.2.2 Ekstraksi dan Fraksinasi.....	16
3.2.2 Pemurnian Senyawa Hasil Isolasi.....	17
3.3 Uji Titik Leleh dan Kelarutan .....	17
3.4 Penentuan Struktur.....	17
3.4.1 Spektrometer UV .....	17
3.4.2 Spektrometer Inframerah .....	18
3.4.3 Spektrometer NMR.....	18
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN .....</b>	<b>19</b>
4.1 Ekstraksi dan Fraksinasi.....	19
4.2 Identifikasi Struktur Senyawa (1) .....	26
<b>BAB IV KESIMPULAN .....</b>	<b>37</b>
5.1 Kesimpulan .....	37
5.2 Saran .....	37
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>39</b>
<b>LAMPIRAN.....</b>	<b>43</b>
<b>BIODATA PENULIS .....</b>	<b>47</b>

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.1 Pola pembentukan senyawa santon <i>G. dulcis</i> .....	3
Gambar 4.1 Kromatogram KLT ekstrak EtOAc dan kloroform dengan eluen diklorometana : EtOAc 20% .....	19
Gambar 4.2 Kromatogram KLT pemilihan eluen KCV yang sesuai .....	20
Gambar 4.3 Kromatogram KLT hasil KCV ekstrak gabungan EtOAc dan kloroform dengan eluen <i>n</i> -heksana : EtOAc 50% .....	20
Gambar 4.4 Kromatogram KLT fraksi gabungan hasil KCV ke-1 dengan eluen <i>n</i> -heksana : EtOAc 50% .....	21
Gambar 4.5 Kromatogram KLT hasil KCV ke-2 dengan eluen <i>n</i> -heksana : EtOAc 50% .....	21
Gambar 4.6 Kromatogram KLT fraksi gabungan hasil KCV ke-2 dengan eluen <i>n</i> -heksana : EtOAc 50% .....	22
Gambar 4.7 Kromatogram KLT hasil KCV ke-3 dengan eluen <i>n</i> -heksana : EtOAc 50% .....	22
Gambar 4.8 Kromatogram KLT fraksi gabungan hasil KCV ke-3 dengan eluen <i>n</i> -heksana : EtOAc 50% .....	23
Gambar 4.9 Kromatogram KLT hasil KCV ke-4 dengan eluen diklorometana : EtOAc 20% .....	23
Gambar 4.10 Kromatogram KLT fraksi gabungan hasil KCV ke-4 dengan eluen diklorometana : EtOAc 20% .....	24

Gambar 4.11 Kromatogram KLT hasil KCV ke-5 dengan eluen diklorometana : EtOAc 20% .....24

Gambar 4.12 Kromatogram KLT hasil KCV ke-4 dengan eluen diklorometana : EtOAc 20% .....25

Gambar 4.13 Uji KLT dengan tiga eluen yang berbeda .....26

Gambar 4.14 Spektrum UV Senyawa (1) dalam MeOH dan MeOH + NaOH.....27

Gambar 4.15 Spektrum UV Senyawa (1) dalam MeOH, MeOH +  $\text{AlCl}_3$ , MeOH +  $\text{AlCl}_3$  + HCl.....28

Gambar 4.16 Spektrum IR Senyawa (1) .....29



## DAFTAR TABEL

Tabel 4.1 Data $^1\text{H}$ -NMR, $^{13}\text{C}$ -NMR, dan DEPT senyawa (1) .....	30
Tabel 4.2 Data Perbandingan $^1\text{H}$ -NMR senyawa (1) dengan beberapa senyawa santon.....	32
Tabel 4.3 Data Perbandingan $^{13}\text{C}$ -NMR senyawa (1) dengan beberapa senyawa santon.....	34



## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A. Skema Kerja Isolasi dan Fraksinasi Ekstrak Gabungan .....	44
Lampiran B. Skema Kerja Fraksinasi Fraksi $C_B$ .....	45

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

*Garcinia* merupakan genus terbanyak dari famili Clusiaceae dengan 400 spesies yang tersebar luas di daerah tropis seperti Asia (Indonesia, Thailand, Filipina dan China), Afrika, New Caledonia dan Polynesia (Merza *et al.*, 2004).

Salah satu spesies dari genus *Garcinia* adalah *Garcinia dulcis* atau biasa disebut mundu. Mundu adalah tumbuhan berbatang pendek yang memiliki beberapa kegunaan antara lain sebagai anti-inflamasi dan anti piretik. Di dalam tumbuhan genus *Garcinia* terdapat sumber senyawa santon dan biflavonoid (Waterman and Crichton, 1980). Pada penelitian sebelumnya yang dilakukan Deachathai *et al.* di tahun 2005, dalam buah yang belum matang ditemukan beberapa senyawa santon seperti 1,7-dihidroksi-3-metoksi-2-prenilsanton (2), 1,5,8-trihidroksi-3-metoksi-2-prenilsanton (3), 1,6-dihidroksi-3,7-dimetoksi-2-prenilsanton (4), kowasanton (5), mangostin (6), tovoofilin A (7), mangostenol (8) (Chairungsrierd *et al.*, 1996), BR-santon-A (9) (Balasubramanian and Rajagopalan, 1987), sedangkan dalam buah yang sudah matang ditemukan senyawa 8-deoksigartanin (10), gartanin (11), garcinon B (12). Dalam ekstrak bunga juga ditemukan senyawa santon yaitu dulcissanton E (13) (Deachathai *et al.*, 2006).

Pada tahun 2006, penelitian dilakukan oleh peneliti dari jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember dan dihasilkan beberapa senyawa santon dari bagian kulit akar, kulit batang dan kayu batang. Isolasi ekstrak kulit akar yang dilakukan Herlina menghasilkan tiga senyawa antara lain 1,4,5,7-tetrahidroksi-(1,1-dimetilalil)santon (14), 1,3,4,5,8-pentahidroksi-santon (15), 1,6,8-trihidroksi-2,3-kromanasanton (16). Sedangkan

isolasi ekstrak kayu batang yang dilakukan Sukamat menghasilkan senyawa 1,3,4,5,8-pentahidroksi-santon (15), 1,4,5,8-tetrahidroksi-santon (17). Isolasi ekstrak kulit batang oleh Ainiyah menghasilkan tiga senyawa yaitu 1,3,4,5,8-pentahidroksi-santon (15), 1,5,8-trihidroksi-6,6-dimetilpirano-(2,3:6,7)-6'',6''-dimetilpirano-(2'',3'':2,3)santon (18), 1,8-dihidroksi-6,6-dimetilpirano-(2,3:6,7)-6'',6''-dimetilpirano-(2'',3'':3,4)santon (19).

Penelitian ini merupakan lanjutan dari penelitian sebelumnya yang menggunakan 192 gram ekstrak kulit akar. Berdasarkan hasil penelitian sebelumnya dapat disarankan pola pembentukan senyawa santon pada Gambar 1.1, sehingga tidak tertutup kemungkinan ditemukan turunan senyawa santon yang lain. Oleh karena itu, pada penelitian ini akan dilakukan eksplorasi kandungan kimia yang belum dilaporkan.





## 1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan pola pembentukan senyawa santon di atas, maka permasalahan yang ada dalam penelitian ini adalah apakah diperoleh turunan senyawa santon yang lain.

## 1.3 Hipotesis

Berdasarkan pola pembentukan senyawa santon diperoleh senyawa santon dengan pola yang sama namun gugus letaknya berbeda. Hipotesis yang diajukan adalah terdapat kemungkinan adanya turunan senyawa santon yang lain.

## 1.4 Tujuan

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk melengkapi data senyawa-senyawa santon yang telah dihasilkan.



## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI**

#### **2.1 Family Clusiaceae**

Tumbuhan famili Clusiaceae merupakan salah satu tumbuhan tingkat tinggi yang terdiri dari 50 genus dan 1200 spesies (Wiert, 2006). Sekitar 400 spesies tersebar di Asia, Afrika, Calodenia dan Polinesia (Merza *et al.*, 2004). Terdapat empat genus terbesar yaitu *Garcinia*, *Mesua*, *Mammea*, dan *Calophyllum*.

Famili Clusiaceae adalah jenis tumbuhan semak, perdu atau pohon yang mempunyai getah dan kelenjar minyak. Daunnya lebar, selalu berhadapan silang, tunggal, bertulang daun menyirip. Bunganya berkelamin tunggal atau ganda, dengan kelopak dan daun mahkotanya mempunyai susunan serta letak yang bervariasi antara dua sampai tujuh dan jumlah daun mahkota sama banyaknya dengan jumlah kelopak. Buah dengan bentuk dan struktur yang bermacam-macam, bila masak ada yang dapat membuka dan ada yang tidak, biji tanpa endosperma dan lembaga yang besar .

Di Indonesia telah ditemukan beberapa spesies *Garcinia* antara lain, *G. amboinensis* Spreng, *G. atroviridis* Griff, *G. banana* Miq., *G. celebica* L., *G. cowa* Roxb, *G. pervifolia*, *G. dulcis* (Roxb) Kurz, *G. forbesii* King, *G. griffithii* T., *G. hanburyii* Hook, *G. mangostana* L., *G. manguensih* Wight, *G. morella* Desr, *G. nervosa* Miq., *G. picrorhiza* Miq., *G. syzygifolia* Pierre, dan *G. porrecta* Wall (Astuti, 2008).

*Garcinia dulcis* merupakan tumbuhan asli Indonesia (Jawa dan Kalimantan), Thailand dan Filipina yang tumbuh di hutan-hutan tropika basah dan telah ditanam di negara-negara di Asia Tenggara. Tumbuhan ini dapat mencapai tinggi sekitar 13 m di atas tanah dengan diameter batang mencapai 5-8 cm. Daunnya

berbentuk oval memanjang dengan panjang daun 10-30 cm dan lebar 3,5-4 cm. Bunganya berwarna putih kekuningan, berbau asam dengan panjang tangkai bunga 1,5-3 cm dan kepala putik bercuping 5. Buahnya berbentuk lonjong, berwarna hijau muda dengan bagian dalam berwarna putih. Permukaan kulit batang agak kasar, berwarna coklat tua dengan dalam berwarna kuning. Kayu batang yang tua bersifat halus dan keras. Akarnya sangat panjang dan timbul di atas permukaan tanah, dapat digunakan dalam pembuatan minuman saguer untuk meningkatkan stamina tubuh. Getahnya yang berwarna kuning digunakan untuk mewarnai pernis spiritus. Kayu batang yang tua dapat digunakan untuk tiang rumah besar.

Secara taksonomi, tumbuhan *G. dulcis* ini dapat diklasifikasikan sebagai berikut :

Kingdom	: Plantae
Divisio	: Magnoliophyta
Sub Divisio	: Spermatophyta
Kelas	: Magnoliopsida
Sub kelas	: Dilleniidae
Ordo	: Theales
Famili	: Clusiaceae (Guttiferae)
Genus	: <i>Garcinia</i>
Spesies	: <i>Garcinia dulcis</i>

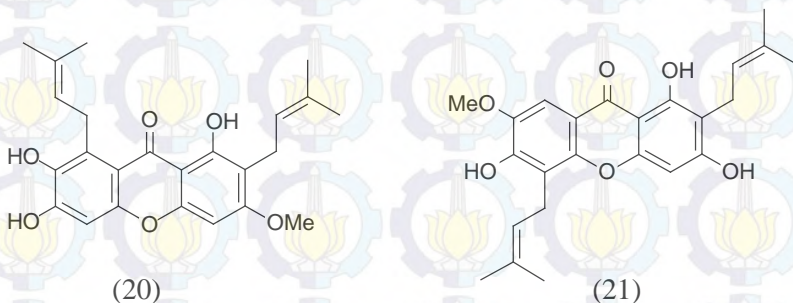
## 2.2 Tinjauan Kimia Senyawa Santon

Senyawa fenolat merupakan salah satu jenis senyawa metabolit sekunder yang berfungsi sebagai repellent yaitu mendatangkan serangga untuk kebutuhan reproduksi, protectan

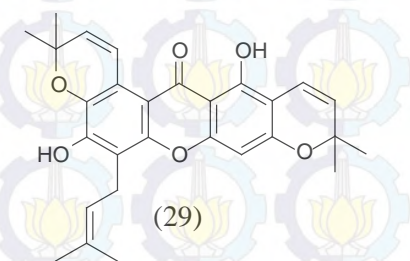
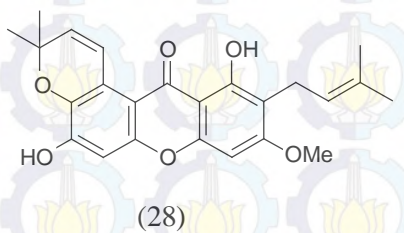
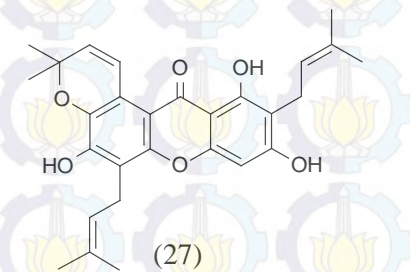
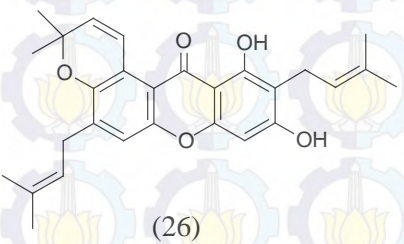
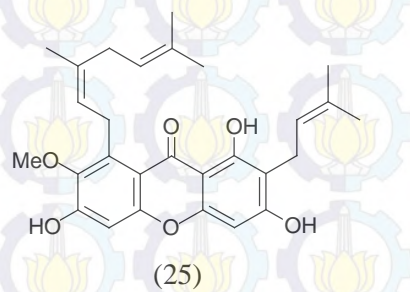
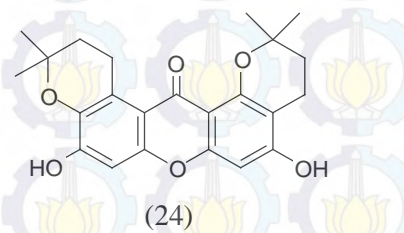
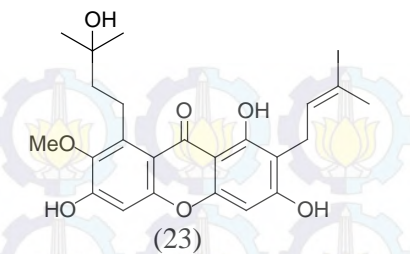
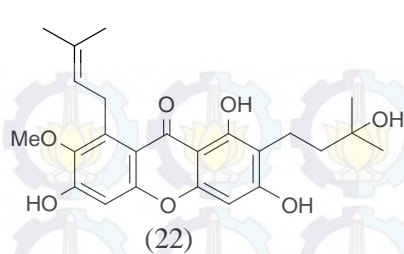
yakni perlindungan diri dari hama penyakit dan attractan atau sebagai pertahanan diri dari gangguan (Ersam, 2003). Senyawa fenolat pada genus *Garcinia* telah dilaporkan mempunyai aktivitas sebagai antihipoglisemik, antiplatelet, antioksidan, anti-HIV (Iinuma *et al.*, 1993), anti-inflamatori (Iinuma *et al.*, 1996), dan antibakteri (Vo *et al.*, 2012).

Santon adalah salah satu senyawa fenolat yang memiliki titik didih 170-330 °C dan dapat larut dalam pelarut organik (alkohol, aseton, kloroform, n-heksana, EtOAc, diklorometana), namun tidak larut dalam air (Lukis, 2011).

Pada buah yang belum matang ditemukan beberapa senyawa santon seperti dulcissanton B (20), 1,3,6-trihidroksi-7-metoksi-2,5-diprenilsanton (21), cratoksilon (22), garcinon D (23), isonormangostin (24), kowanin (25), dulcissanton A (26), dan 1,6-dihidroksi-7-metoksi-8-prenil-(2,3)-dimetilkromananton (27) (Deachathai *et al.*, 2005). Dalam ekstrak bunga juga ditemukan beberapa senyawa santon antara lain dulcissanton D (28) dan dulcissanton F (29) (Deachathai *et al.*, 2006).







## **2.3 Metode Pemisahan**

### **2.3.1 Ekstraksi**

Ekstraksi adalah suatu metode pemisahan senyawa dari campurannya, yang didasarkan pada distribusi zat terlarut di dalam pelarut tertentu (Harborne, 1987). Beberapa produk alam berada dalam jaringan hewan dan tumbuhan yang mempunyai kandungan air tinggi. Cara untuk mengisolasi senyawa organik tersebut yaitu ekstraksi padat-cair dan cair-cair.

Pada ekstraksi padat-cair digunakan tiga macam metode antara lain maserasi, perkolasi dan sokletasi. Maserasi adalah proses ekstraksi dengan cara merendam bahan yang sudah halus dalam pelarut yang sesuai pada temperatur kamar sehingga zat-zat yang mudah larut akan larut seluruhnya. Perkolasi adalah metode ekstraksi pada suhu kamar dimana bahan yang sudah halus diekstraksi dalam pelarut yang sesuai dengan cara melewati pelarut tersebut perlahan-lahan melalui kolom. Sokletasi adalah metode ekstraksi menggunakan alat yang disebut soklet dan menggunakan panas. Prinsip sokletasi adalah penyaringan yang berulang-ulang sehingga hasil yang didapat sempurna dan pelarut yang digunakan relatif sedikit (Moldoveanu and David, 2002).

Ekstraksi cair-cair atau partisi adalah suatu teknik pemisahan yang dilakukan dengan cara melarutkan sampel pada dua pelarut yang tidak saling larut sehingga terdistribusi kepada kedua pelarut menjadi senyawa penyusunnya berdasarkan pada perbedaan kelarutannya. Prinsip ekstraksi ini adalah distribusi zat terlarut diantara dua pelarut yang tidak saling larut (Wauquier, 2000).

### **2.3.2 Kromatografi**

Kromatografi adalah suatu metode pemisahan campuran berdasarkan partisi cuplikan antara fasa gerak dan fasa diam (stasioner). Pemisahan yang terjadi tergantung pada gerakan relatif dari dua fasa tersebut. Pemisahan senyawa dengan kromatografi memperlihatkan bahwa senyawa-senyawa yang



dipisahkan terdistribusi sendiri di antara fasa-fasa gerak dan tetap dalam perbandingan yang berbeda-beda (Skoog *et al.*, 2007).

**Kromatografi lapis tipis** merupakan teknik kromatografi yang menggunakan silika gel sebagai fasa diam (stasioner) dimana bahan tersebut termasuk senyawa fluorescent untuk mendeteksi komponen hasil fraksinasi campuran dengan melihat plat di bawah sinar ultraviolet (Furniss *et al.*, 1989). Teknik kromatografi ini biasa digunakan pada uji pendahuluan ekstrak kasar sampai deteksi kemurnian senyawa yang didapatkan (Harborne, 1987).

**Kromatografi kolom gravitasi** adalah teknik kromatografi berdasarkan distribusi kelarutan dan daya absorpsi bahan antara lain fasa gerak (eluen) dan fasa diam (adsorben) dalam suatu kolom. Senyawa yang dielus dengan sistem pelarut tertentu akan terpisah membentuk pita-pita karena perbedaan sifat kepolaran (Gitter *et al.*, 1991).

## 2.4 Metode Pemurnian

### 2.4.1 Kristalisasi

Kristalisasi adalah metode pemurnian untuk zat padat yang didasarkan pada perbedaan kelarutan masing-masing dari komponen yang tercampur dalam pelarut yang berbeda. Syarat-syarat kristalisasi yaitu:

1. Sifat senyawa target harus diketahui
2. Perbedaan kelarutan antara sampel dengan pengotor dalam suatu pelarut, baik panas maupun dingin tidak terlalu jauh
3. Sampel dapat larut dalam pelarut panas
4. Pelarut dapat terdiri dari satu pelarut atau campuran pelarut (Rodig, 1990).

Senyawa organik yang dihasilkan dari kristalisasi umumnya kurang murni. Adanya pengotor umumnya dapat dihilangkan dengan proses rekristalisasi. Rekristalisasi adalah salah satu teknik untuk memperoleh zat yang lebih murni yaitu dengan menggunakan metode kristalisasi secara berulang-ulang. Rekristalisasi didasarkan pada perbedaan kelarutan sampel dalam keadaan panas atau dingin dalam suatu pelarut. Hal yang menentukan keberhasilan rekristalisasi adalah pemilihan pelarut yang tepat. Pelarut yang tepat yaitu pelarut yang memiliki tingkat kelarutan rendah pada suhu kamar tetapi dapat melarutkan dengan baik pada titik didihnya (Furniss *et al.*, 1989).

## **2.5 Metode Pengujian Kemurnian**

### **2.5.1 Uji Titik Leleh**

Pengujian titik leleh merupakan salah satu cara untuk membedakan senyawa murni dengan campuran. Jika senyawa yang dihasilkan murni maka titik leleh bernilai tetap atau terjadi kenaikan sekitar 0,5-1 °C walaupun temperatur naik secara perlahan selama penentuan. Sedangkan senyawa yang tidak murni akan menaikkan rentang titik leleh suatu unsur (Furniss *et al.*, 1989).

## **2.6 Metode Penentuan Struktur**

### **2.6.1 Spektrometer Ultraviolet**

Spektrometer UV merupakan instrumen yang menggunakan radiasi sinar ultra violet untuk menganalisis transisi elektron pada suatu senyawa. Data yang diperoleh adalah panjang gelombang maksimal yang khas untuk setiap gugus fungsi pada suatu senyawa.

Spektrometer ultraviolet berhubungan dengan transisi elektron dalam senyawa. Transisi elektron pada tingkat-tingkat energi terjadi dengan mengabsorpsi radiasi sehingga terjadi

transisi elektron pada orbital-orbital  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  dimana  $\pi^*$  dan  $\sigma^*$  adalah orbital atom anti ikatan sedangkan n merupakan orbital tidak berikatan yang mempunyai energi diantara orbital ikatan dan anti-ikatan. Transisi elektron yang perlu diperhatikan dalam senyawa organik antara lain:

(a)  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Transisi ini biasanya berkaitan dengan ikatan rangkap karbon dengan karbon, nitrogen, oksigen sulfur dll dan umumnya memberikan intensitas absorpsi yang tinggi.

(b)  $n \rightarrow \pi^*$ . Transisi ini biasanya berkaitan dengan gugus seperti karbonil, tiokarbonil, nitroso dll dan umumnya intensitas absorpsi yang muncul lebih rendah daripada transisi (a) (Furniss *et al.*, 1989).

### 2.6.2 Spektrometer Inframerah

Spektrometer inframerah adalah salah satu instrumen yang berguna untuk menentukan jenis ikatan dalam suatu molekul dengan mengukur serapan radiasi inframerah di berbagai panjang gelombang. Radiasi inframerah mengacu pada spektrum elektromagnet yang terletak diantara daerah sinar tampak dan gelombang mikro. Radiasi menyebabkan terjadinya vibrasi atau getaran molekul. Molekul senyawa organik yang rumit dan besar memungkinkan terjadinya vibrasi yang berbeda karena banyaknya pusat vibrasi (Fessenden, 1986).

Spektrometer inframerah dapat digunakan untuk mengidentifikasi senyawa santan dengan cara mengidentifikasi pita-pita absorpsi yang khas pada masing-masing gugus fungsi. Salah satu contohnya yaitu dengan adanya pita kuat di daerah  $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan bahwa molekul tersebut mengandung gugus hidroksil bebas (Furniss *et al.*, 1989).

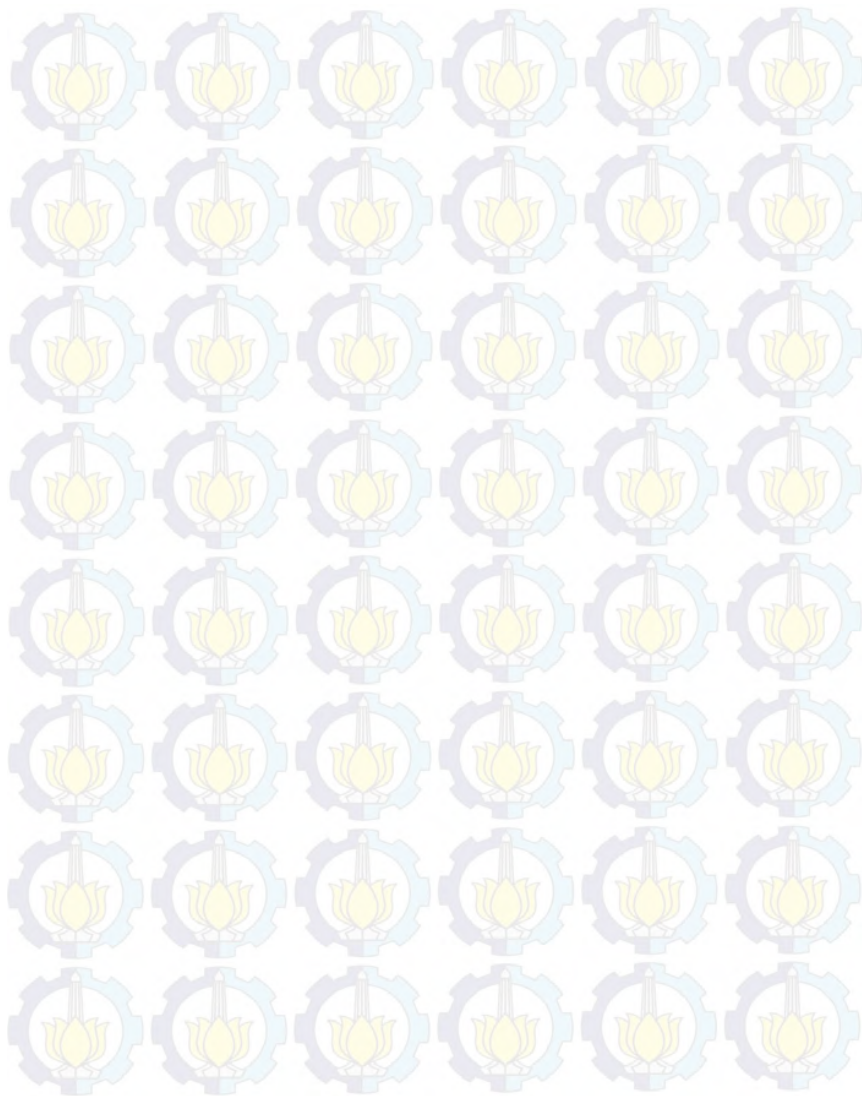


### 2.6.3 Spektrometer NMR

Spektrometer NMR merupakan suatu instrumen yang digunakan untuk mengidentifikasi dan menganalisis bentuk struktur baik pada senyawa organik maupun senyawa anorganik. Spektrum NMR terdiri atas proton NMR ( $^1\text{H}$ -NMR) dan karbon NMR ( $^{13}\text{C}$ -NMR). Spektrum  $^1\text{H}$ -NMR digunakan untuk mengidentifikasi berbagai jenis dan jumlah proton serta lingkungannya, sedangkan  $^{13}\text{C}$ -NMR digunakan untuk mengidentifikasi jumlah karbon yang terdapat dalam suatu molekul (Hart, 1983).

Pelarut yang digunakan untuk pengukuran spektrum  $^1\text{H}$ -NMR adalah pelarut yang tidak mengandung proton misalnya  $\text{CDCl}_3$  dan  $\text{CCl}_4$ . Pelarut standar dalam pengukuran NMR adalah  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  (tetrametilsilan (TMS)) yang inert (Furniss *et al.*, 1989).

*“halaman ini sengaja dikosongkan”*





## **BAB III**

### **METODOLOGI PENELITIAN**

#### **3.1 Alat dan Bahan**

##### **3.1.1 Alat**

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas ukur, gelas kimia, botol vial, Erlenmeyer, corong pisah, pipa kapiler, pipet tetes, gelas arloji, spatula, pinset, bejana pengembang, cawan petri, tabung reaksi, peralatan maserasi, rotary evaporator Buchi R-11, kromatografi kolom gravitasi (KKG), kromatografi kolom vakum (KCV), kromatografi lapis tipis (KLT), spectrometer UV-Vis 1700 Pharmastec Shimadzu, spectrometer IR BUCK Scientific 500 dan spectrometer NMR Jeol JMN ECS 400 MHz serta alat uji titik leleh Fisher Johns.

##### **3.1.2 Bahan**

Bahan-bahan yang digunakan adalah ekstrak tumbuhan *Garcinia dulcis*, pelarut-pelarut organik, seperti *n*-heksana, metilena klorida, etil asetat, metanol, kloroform, plat KLT aluminium berlapis silika gel, pereaksi noda serum sulfat ( $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ) dalam  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N, aluminium foil, kertas saring, plastik wrapping.

#### **3.2 Isolasi Senyawa**

##### **3.2.1 Uji Pendahuluan**

Kulit akar tumbuhan *Garcinia dulcis* dari Yogyakarta, pada penelitian sebelumnya diekstraksi menggunakan metode maserasi dengan pelarut EtOAc dan menghasilkan tiga fraksi yaitu EtOAc, kloroform dan metanol. Ketiga fraksi tersebut dimonitoring dengan plat KLT dan diperoleh kromatogram fraksi EtOAc dan kloroform memiliki nilai  $R_f$  yang sama. Fraksi EtOAc dan kloroform digabung dan dilarutkan dalam metanol.

### 3.2.2 Ekstraksi dan Fraksinasi

Ekstrak pekat EtOAc dan kloroform (192,13 g) dilarutkan dalam metanol. Dilakukan fraksinasi menggunakan metode kromatografi cair vakum (KCV) dengan eluen *n*-heksana : EtOAc yang ditingkatkan kepolarannya. Hasil fraksinasi dimonitoring dengan plat KLT menggunakan eluen *n*-heksana : EtOAc (40%). Dilakukan penggabungan fraksi berdasarkan nilai  $R_f$  dan pola noda yang sama pada plat KLT. Penggabungan fraksi menghasilkan lima fraksi yaitu A, B, C, D, dan E.

Fraksi gabungan C (13,98 g) difraksinasi menggunakan metode KCV dengan eluen *n*-heksana : EtOAc yang ditingkatkan kepolarannya. Dilakukan monitoring hasil fraksinasi pada plat KLT menggunakan eluen *n*-heksana : EtOAc (50 %). Penggabungan fraksi berdasarkan kromatogram menghasilkan lima sub fraksi yaitu  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_C$ ,  $C_D$ , dan  $C_E$ .

Sub fraksi  $C_B$  (5,38 g) selanjutnya difraksinasi dengan eluen *n*-heksana : EtOAc yang ditingkatkan kepolarannya. Dilakukan penggabungan fraksi dan menghasilkan dua fraksi yaitu  $C_{B1}$  dan  $C_{B2}$ .

Kemudian dilakukan fraksinasi pada fraksi  $C_{B2}$  (3,42 g) dengan metode KCV menggunakan eluen *n*-heksana : diklorometana yang ditingkatkan kepolarannya dan menghasilkan tiga fraksi baru yaitu  $C_{B2A}$ ,  $C_{B2B}$ , dan  $C_{B2C}$ .

Fraksi  $C_{B2A}$  (0,59 g) difraksinasi menggunakan metode kromatografi kolom gravitasi (KKG) dengan eluen *n*-heksana : diklorometana yang ditingkatkan kepolarannya. Penggabungan fraksi dilakukan dengan monitoring KLT menggunakan diklorometana : EtOAc (20 %). Noda pada plat KLT dideteksi dengan lampu UV, disemprot menggunakan penampak noda 1,5 % serum sulfat dalam

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2N dan dipanaskan dalam oven. Penggabungan fraksi tersebut menghasilkan empat fraksi baru yaitu C<sub>B2A1</sub>, C<sub>B2A2</sub>, C<sub>B2A3</sub>, dan C<sub>B2A4</sub>.

### 3.2.3 Pemurnian Senyawa Hasil Isolasi

Padatan kuning yang terdapat pada fraksi C<sub>B2A2</sub> direkristalisasi menggunakan pelarut EtOAc : *n*-heksana. Padatan yang diperoleh disaring dengan penyaring vakum dan dimonitoring dengan plat KLT menggunakan eluen *n*-heksana : EtOAc (30%), diklorometana : EtOAc (20%), kloroform : metanol (3%). Selanjutnya dilakukan uji titik leleh dan kelarutan serta analisa spektrum UV, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR dan DEPT-135.

### 3.3 Uji Titik Leleh dan Kelarutan

Sampel diambil sedikit, diletakkan dalam apparatus pada alat uji titik leleh kemudian diamati perubahan yang terjadi. Suhu pada alat uji titik leleh dinaikkan secara perlahan dan dicatat saat sampel mulai meleleh hingga meleleh sempurna.

Uji kelarutan senyawa murni dilakukan dengan melarutkan sampel pada pelarut organik seperti *n*-heksana, diklorometana, etil asetat, metanol, kloroform dan aseton. Diamati perubahan wujud yang terjadi pada sampel.

### 3.4 Penentuan Struktur

#### 3.4.1 Spektrometer UV

Padatan murni yang diperoleh dilarutkan dalam metanol p.a kemudian dimasukkan dalam kuvet. Digunakan metanol p.a sebagai blanko yang dimasukkan dalam kuvet



lain dan diukur pada panjang gelombang 200-400 nm. Larutan sampel ditambahkan NaOH sebagai pereaksi geser dan dilakukan pengukuran panjang gelombang UV yang sama. Larutan sampel ditambahkan  $\text{AlCl}_3$  dan HCl untuk melihat pergeseran puncaknya dan diukur panjang gelombangnya.

### 3.4.2 Spektrometer Inframerah

Padatan murni yang diperoleh digerus dengan bubuk KBr sampai homogen. Setelah campuran homogen, dipadatkan dalam alat pembuat plat CARVER sehingga didapatkan pellet dengan ketebalan  $\pm 1$  mm. Pellet sampel dimasukkan ke dalam alat spektroskopi IR *Shimadzu* pada bilangan gelombang 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.4.3 Spektrometer NMR

Padatan murni yang diperoleh diambil 7-10 mg dan dilarutkan dalam 0,5 mL pelarut bebas proton yang dapat melarutkan dengan sempurna (aseton- $\text{d}_6$ ). Larutan sampel dimasukkan dalam tabung injection kemudian diletakkan pada alat spektrometer  $^1\text{H}$ -NMR dan  $^{13}\text{C}$ -NMR merek Joel JNM-ECS 400 MHz.



## **BAB IV**

### **HASIL DAN PEMBAHASAN**

#### **4.1 Ekstraksi dan Fraksinasi**

Sampel berupa kulit akar *Garcinia dulcis* yang dihaluskan dan dikeringkan untuk menguapkan air dan memperluas permukaan sehingga kontak dengan pelarut pada proses ekstraksi berjalan maksimal. Pada proses ekstraksi digunakan metode maserasi pada suhu kamar untuk memisahkan senyawa yang ada di dalam sampel. Metode maserasi dipilih karena memiliki beberapa kelebihan antara lain praktis, dapat digunakan untuk sampel dalam jumlah besar dan tidak menyebabkan senyawa-senyawa target terdekomposisi. Evaporasi dilakukan dengan tekanan rendah menggunakan rotary evaporator agar pelarut dapat terpisah dengan ekstrak. Diperoleh ekstrak pekat EtOAc dan kloroform dari kulit akar *G. dulcis*.

Monitoring plat kromatografi lapis tipis (KLT) dilakukan untuk mengetahui senyawa-senyawa yang terdapat dalam tumbuhan. Gambar 4.1 menunjukkan kromatogram ekstrak pekat kloroform dan EtOAc memiliki nilai  $R_f$  yang sama sehingga dilakukan penggabungan.

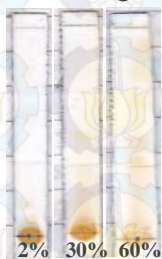


Keterangan :

1. Ekstrak EtOAc
2. Ekstrak kloroform

Gambar 4.1 Kromatogram KLT ekstrak EtOAc dan kloroform dengan eluen diklorometana : EtOAc 20%

Ekstrak gabungan kloroform dan etil asetat (192,13 g) dilarutkan dalam metanol menjadi terlarut sempurna. Kemudian difraksinasi menggunakan kromatografi cair vakum (KCV) untuk memisahkan senyawa-senyawa target menjadi fraksi yang lebih sederhana. Metode ini dipilih karena mampu memisahkan senyawa menjadi senyawa yang lebih sederhana dalam jumlah besar dan waktu yang dibutuhkan lebih cepat. Pemilihan eluen untuk KCV dilakukan dengan monitoring KLT seperti pada gambar 4.2.

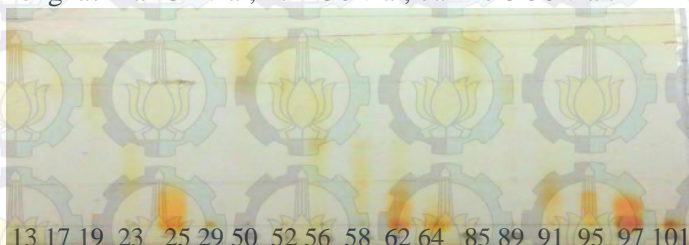


Keterangan :

Eluen *n*-heksana : EtOAc 2%, 30%, 60%

Gambar 4.2 Kromatogram KLT pemilihan eluen KCV yang sesuai

Eluen yang digunakan untuk KCV adalah *n*-heksana : EtOAc yang ditingkatkan kepolarannya (2%, 10%, 20%, 50%), EtOAc 100% dan metanol 100%. KCV dilakukan sebanyak tiga kali karena massa ekstrak yang besar (192,13 g) dengan rincian data pada KCV ke-1 menghasilkan 31 vial, ke-2 36 vial, dan ke-3 36 vial.



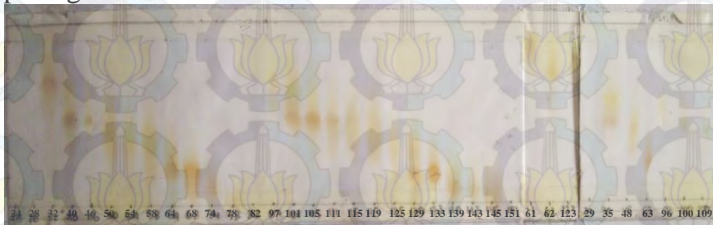
Gambar 4.3 Kromatogram KLT hasil KCV ekstrak gabungan EtOAc dan kloroform dengan eluen *n*-heksana : EtOAc 50%

Beberapa fraksi diperoleh dan dimonitoring KLT dengan eluen *n*-heksana : EtOAc 50% yang ditunjukkan Gambar 4.3. Dari kromatogram pada gambar 4.3, fraksi-fraksi yang memiliki nilai  $R_f$  sama digabungkan sehingga diperoleh lima fraksi gabungan yaitu fraksi A (vial 1-13, 26-29, 72-85), B (vial 14-19, 50-55, 86-91), C (vial 20-23, 56-59, 92-95), D (vial 24-30, 60-66, 96-102), E (vial 31-35, 61-71, 103-107). Gambar 4.4 menunjukkan lima fraksi gabungan.



Gambar 4.4 Kromatogram KLT fraksi gabungan hasil KCV ke-1 dengan eluen *n*-heksana : EtOAc 50%

Fraksinasi selanjutnya dilakukan dengan metode KCV pada fraksi gabungan C (13,98 g) menggunakan eluen *n*-heksana : EtOAc yang ditingkatkan kepolarannya (15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 50%), EtOAc 100%, dan metanol 100%. KCV dilakukan dua kali dan rincian yang didapat pada KCV ke-1 menghasilkan 84 vial dan ke-2 69 vial. Diperoleh beberapa fraksi dengan nilai  $R_f$  sama seperti pada gambar 4.5.



Gambar 4.5 Kromatogram KLT hasil KCV ke-2 dengan eluen *n*-heksana : EtOAc 50%

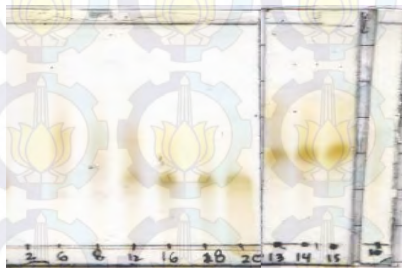


Dari gambar tersebut, memperoleh lima fraksi gabungan yaitu sub fraksi  $C_A$  (vial 1-30, 85-95),  $C_B$  (vial 31-47, 96-108),  $C_C$  (vial 48-60, 109-124),  $C_D$  (vial 61-79, 125-148),  $C_E$  (vial 80-84, 149-153) yang ditunjukkan pada gambar 4.6.



Gambar 4.6 Kromatogram KLT fraksi gabungan hasil KCV ke-2 dengan eluen *n*-heksana : EtOAc 50%

Fraksinasi fraksi  $C_B$  (5,38 g) dengan metode KCV menggunakan eluen *n*-heksana : EtOAc yang ditingkatkan kepolarannya (20%, 25%). Gambar 4.7 menunjukkan beberapa fraksi dengan nilai  $R_f$  sama. Dari kromatogram pada gambar 4.7 menghasilkan dua fraksi gabungan yaitu fraksi  $C_{B1}$  (vial 1-10),  $C_{B2}$  (vial 11-21) yang ditunjukkan gambar 4.8.



Gambar 4.7 Kromatogram KLT hasil KCV ke-3 dengan eluen *n*-heksana : EtOAc 50%





Keterangan :

1. Fraksi gabungan  $C_{B1}$
2. Fraksi gabungan  $C_{B2}$

Gambar 4.8 Kromatogram KLT fraksi gabungan hasil KCV ke-3 dengan eluen *n*-heksana : EtOAc 50%

Fraksi gabungan  $C_{B2}$  (3,42 g) difraksinasi menggunakan eluen *n*-heksana : diklorometana 90%, diklorometana 100%, diklorometana : EtOAc (1%, 2%), dan EtOAc 100%. Diperoleh beberapa fraksi dengan nilai  $R_f$  sama seperti pada gambar 4.9.



Gambar 4.9 Kromatogram KLT hasil KCV ke-4 dengan eluen diklorometana : EtOAc 20%

Dari gambar tersebut, mendapatkan tiga fraksi gabungan yaitu fraksi  $C_{B2A}$  (vial 1-5),  $C_{B2B}$  (vial 6-42),  $C_{B2C}$  (vial 43-46) yang ditunjukkan pada gambar 4.10.

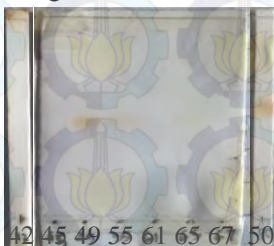


Keterangan :

1. Fraksi gabungan  $C_{B2A}$
2. Fraksi gabungan  $C_{B2B}$
3. Fraksi gabungan  $C_{B2C}$

Gambar 4.10 Kromatogram KLT fraksi gabungan hasil KCV ke-4 dengan eluen diklorometana : EtOAc 20%

Fraksi gabungan  $C_{B2A}$  (0,59 g) selanjutnya difraksinasi menggunakan metode kromatografi kolom gravitasi (KKG) karena massa sampel kurang dari 1 gram dan diperoleh senyawa sederhana yang lebih murni. Digunakan eluen diklorometana : n-heksana yang ditingkatkan kepolarannya (80%, 82%, 85%, 90%, 95%), diklorometana 100%, diklorometana : EtOAc (5%, 10%), dan EtOAc 100%. Diperoleh beberapa fraksi dengan nilai  $R_f$  sama seperti pada gambar 4.11.



Gambar 4.11 Kromatogram KLT hasil KCV ke-5 dengan eluen diklorometana : EtOAc 20%

Dari gambar 4.11, diperoleh empat fraksi gabungan yaitu fraksi  $C_{B2A1}$  (vial 1-45),  $C_{B2A2}$  (vial 46-62),  $C_{B2A3}$  (vial

63-64),  $C_{B2A4}$  (vial 65-68) yang ditunjukkan pada gambar 4.12.



Keterangan :

1. Fraksi gabungan  $C_{B2A1}$
2. Fraksi gabungan  $C_{B2A2}$
3. Fraksi gabungan  $C_{B2A3}$
4. Fraksi gabungan  $C_{B2A4}$

Gambar 4.12 Kromatogram KLT fraksi gabungan hasil KCV ke-5 dengan eluen diklorometana : EtOAc 20%

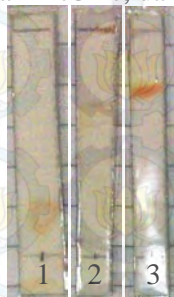
Dari fraksi gabungan  $C_{B2A2}$  didapatkan endapan padatan berwarna kuning. Pemurnian senyawa dilakukan dengan 3 cara yaitu metode rekristalisasi, uji tiga eluen yang berbeda kepolaran dan uji titik leleh senyawa tersebut.

Padatan berwarna kuning dari fraksi  $C_{B2A2}$  direkristalisasi menggunakan pelarut etil asetat dan *n*-heksana. Pemilihan pelarut tersebut berdasarkan prinsip rekristalisasi yaitu memiliki kelarutan rendah dalam keadaan dingin atau suhu kamar dan kelarutan tinggi dalam keadaan panas. Setelah terbentuk kristal, dilakukan penyaringan untuk memisahkan kristal dengan pelarut.

Kristal yang diperoleh dari rekristalisasi fraksi  $C_{B2A2}$  berupa padatan berwarna kuning. Kristal tersebut diuji KLT dengan 3 (tiga) macam eluen yang berbeda kepolarannya. Suatu senyawa dikatakan murni apabila noda pada kromatogram tetap menunjukkan 1 noda atau tunggal pada tiga eluen yang berbeda kepolarannya dan memiliki titik leleh  $\pm 1$  °C. Gambar 4.13 menunjukkan adanya noda tunggal pada masing-masing plat KLT. Hal ini



menunjukkan bahwa senyawa (1) merupakan senyawa murni dengan titik leleh 221-222 °C. Senyawa (1) diuji kelarutannya dengan pelarut *n*-heksana, diklorometana, kloroform, EtOAc, aseton, dan metanol. Senyawa (1) larut baik dalam diklorometana, aseton, dan metanol, sedikit larut dalam EtOAc, dan tidak larut dalam *n*-heksana.



Keterangan :

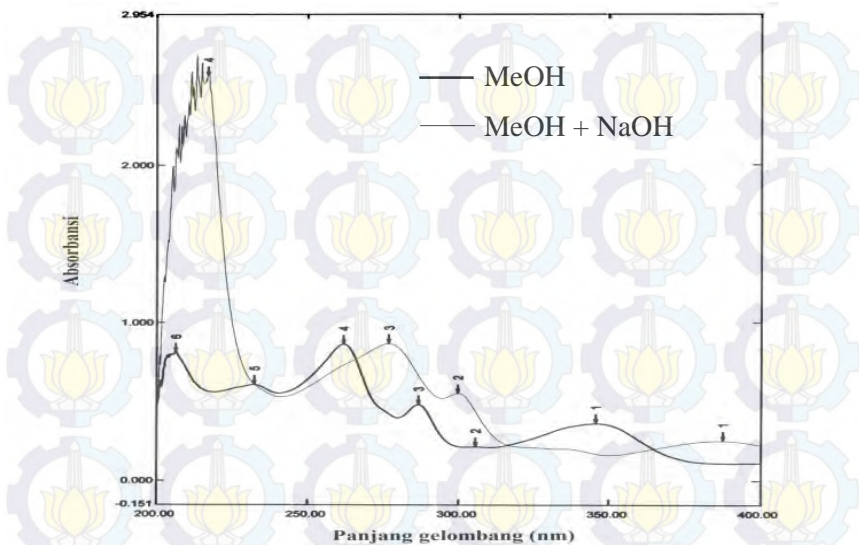
1. Eluen *n*-heksana : EtOAc 30%
2. Eluen kloroform : metanol 3%
3. Eluen diklorometana : EtOAc 20%

Gambar 4.13 Uji KLT dengan tiga eluen

## 4.2 Identifikasi Struktur Senyawa (1)

Senyawa (1) selanjutnya diidentifikasi lebih lanjut dengan penentuan struktur spektrometer menggunakan analisis spektrum UV, IR,  $^1\text{H-NMR}$ , dan  $^{13}\text{C-NMR}$ . Spektrum dari spektrofotometri UV (Ultra Violet) ditampilkan pada gambar 4.14 memperlihatkan terdapat serapan pada pita 1 dengan  $\lambda_{\text{maks}}$  345 nm yang menunjukkan terjadi eksitasi orbital dari  $n \rightarrow \pi^*$  dan terdapat sistem konjugasi dari suatu heteroatom dengan ikatan rangkap terkonjugasi ( $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ ). Pita 2 dengan  $\lambda_{\text{maks}}$  286 nm yang menunjukkan terjadi eksitasi orbital dari  $\pi \rightarrow \pi^*$  dan terdapat ikatan rangkap terkonjugasi pada cincin aromatis ( $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ ). Dari pembahasan tersebut, diketahui bahwa senyawa (1) merupakan senyawa yang memiliki ikatan rangkap terkonjugasi atau cincin aromatik yang tersubstitusi oleh gugus karbonil.

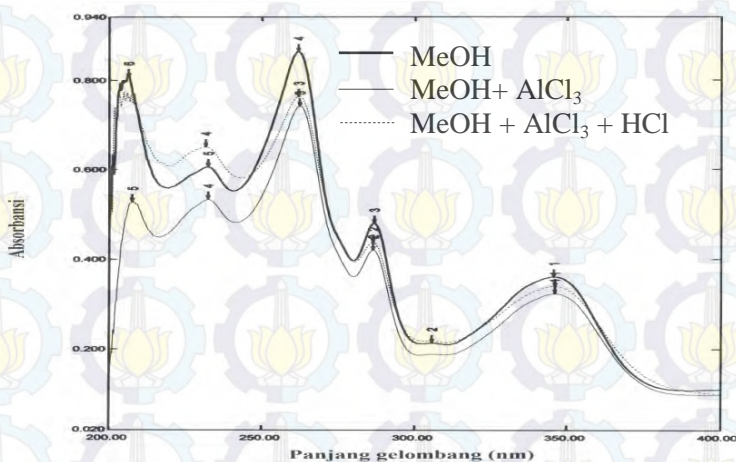




Gambar 4.14 Spektrum UV senyawa (1) dalam MeOH dan MeOH+NaOH

Selanjutnya dilakukan penambahan pereaksi geser NaOH untuk mengetahui adanya pergeseran batokromik atau hipokromik. Pada pita 1 terjadi pergeseran batokromik dari serapan  $\lambda_{\text{maks}}$  345 nm menjadi 385 nm yang menunjukkan adanya gugus penarik elektron ( $\text{-C=O}$ ) pada posisi para dengan gugus karbonil yang disebabkan oleh kesetimbangan keto-enol khas untuk senyawa fenolat.

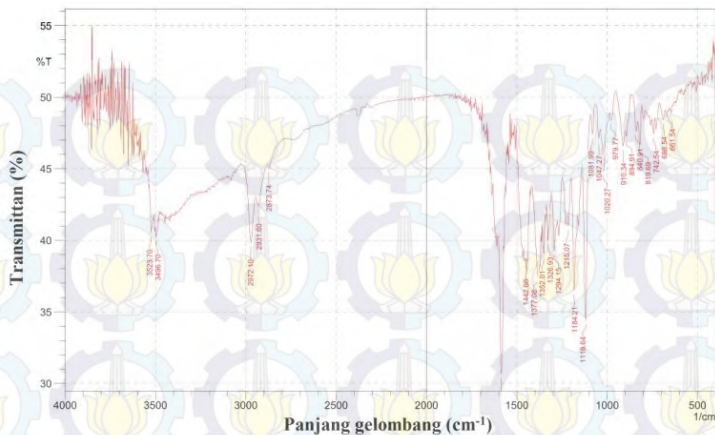
Selain itu dilakukan penambahan pereaksi geser  $\text{AlCl}_3$  untuk mengetahui adanya gugus hidroksil terkelat dengan gugus karbonil serta dapat menentukan posisi gugus hidroksil antara satu dengan yang lain. Pada gambar 4.15 menunjukkan tidak adanya pergeseran setelah penambahan  $\text{AlCl}_3$  sehingga diketahui bahwa tidak ada gugus hidroksil pada senyawa (1).



Gambar 4.15 Spektrum UV senyawa (1) dalam MeOH, MeOH + AlCl<sub>3</sub>, MeOH + AlCl<sub>3</sub> + HCl

Spektrum IR untuk analisis gugus fungsi senyawa (1) ditampilkan pada gambar 4.16. Dalam gambar tersebut ditemukan puncak serapan khas untuk beberapa gugus fungsi seperti pada bilangan gelombang 3496 cm<sup>-1</sup> yang disebabkan oleh gerak vibrasi dari gugus -OH *stretching* (Deachathai *et al.*, 2006). Bilangan gelombang 2873, 2931, dan 2972 cm<sup>-1</sup> adalah serapan khas untuk C-H alifatik, sedangkan pada bilangan gelombang 1442 cm<sup>-1</sup> merupakan serapan khas ikatan -C=C- pada aromatik. Bilangan gelombang 1585 cm<sup>-1</sup> dan 1294 cm<sup>-1</sup> adalah serapan khas ikatan -C=O dan C-O eter.

Berdasarkan data spektrum UV dan IR, sementara dapat diketahui bahwa senyawa (1) merupakan senyawa santon dengan substitusi gugus OH.



Gambar 4.16 Spektrum IR senyawa (1)

Penentuan struktur senyawa (1) dilanjutkan dengan analisa  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR dan DEPT-135 pada Tabel 4.1 yang memperlihatkan minimal 29 proton dan 25 karbon dengan pergeseran dan lingkungan yang berbeda. Dalam spektrum  $^1\text{H}$ -NMR, sinyal singlet pada  $\delta_{\text{H}}$  13,48 ppm menunjukkan adanya proton dari gugus hidroksil terkelat dengan gugus karbonil. Pergeseran kimia 1,29; 1,36 dan 1,50 ppm (masing-masing 6H, s) merupakan sinyal khas untuk dua gugus metil yang terikat pada karbon kuarterner. Satu gugus alil memiliki pergeseran kimia pada  $\delta_{\text{H}}$  6,27 ppm (1H, dd) dan 4,98 ppm (2H, t). Pergeseran kimia  $\delta_{\text{H}}$  2,91 ppm (2H, t) dan 1,68 ppm (2H, t) merupakan sinyal untuk dua gugus metilen yang saling berhubungan pada gugus piran, sedangkan  $\delta_{\text{H}}$  3,35 ppm (2H, s) dan 3,27 ppm (1H, d) adalah sinyal gugus metilen dan metin dimana gugus metin juga berikatan dengan gugus hidroksi yang memiliki  $\delta_{\text{H}}$  8,01 (1H, s).



Tabel 4.1 Data  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR, dan DEPT senyawa (1)

Nomor karbon	Senyawa 1		
	$\delta_{\text{H}}$ (ppm)	$\delta_{\text{C}}$ (ppm)	DEPT
1	13,48 (s)	153,1	C
2	-	108,7	C
3	-	156,1	C
4	6,69 (s)	110,4	CH
4a	-	152,9	C
5	-	118,0	C
6	-	147,3	CH
7	-	112,2	C
8	-	118,0	C
8a	-	111,3	C
9	-	184,6	C
9a	-	112,2	C
10a	-	152,9	C
1'	3,36 (s)	32,4	CH <sub>2</sub>
2'	3,27 (d, J=4,8 Hz)	69,6	CH
3'	-	75,3	C
4'	1,29 (s)	26,0	CH <sub>3</sub>
5'	1,29 (s)	26,0	CH <sub>3</sub>
1''	-	40,1	C
2''	6,27 (dd, J=10,4 Hz)	156,1	CH
3''	4,98 (t, J=17,6; 11,2 Hz)	109,9	CH <sub>2</sub>
4''	1,50 (s)	29,3	CH <sub>3</sub>
5''	1,50 (s)	29,3	CH <sub>3</sub>
1'''	2,91 (t, J=6,8 Hz)	24,4	CH <sub>2</sub>
2'''	1,68 (t, J=8,4 Hz)	32,4	CH <sub>2</sub>
3'''	-	71,0	C
4'''	1,36 (s)	26,1	CH <sub>3</sub>
5'''	1,36 (s)	26,1	CH <sub>3</sub>
2'-OH	8,01 (s)	69,6	-

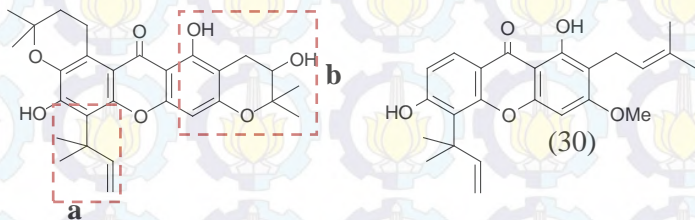
Spektrum  $^{13}\text{C}$ -NMR menunjukkan adanya sinyal pada  $\delta_{\text{C}}$  (ppm) 153,1; 108,7; 156,1; 110,4; 152,9; 118,0; 147,3; 112,2; 111,3; 184,6; 112,2; 32,4; 69,6; 75,3; 26,1;



40,1; 109,9; 29,3; 24,4; 71,0 dan 26,1. Sinyal metil, metilen, dan metin ditunjukkan dengan spektrum DEPT-135.

Data DEPT 135 (*Distortionless Enhancement of Polarization Transfer*) pada tabel 4.1 menunjukkan bahwa terdapat 11 atom karbon, 4 gugus metin  $\delta_C$  (ppm) 110,4; 147,3; 69,6; 156,1. Empat gugus metilen  $\delta_C$  (ppm) 32,4; 109,9; 24,4; 32,4 menunjukkan adanya satu metilen pada gugus alil dan tiga metilen pada gugus kromen. Sedangkan tiga gugus metil  $\delta_C$  (ppm) 26,0; 26,1; 29,3 menunjukkan bahwa terdapat karbon yang saling berkorelasi satu dengan yang lain. Untuk 13 atom karbon lainnya yang tidak tampak pada spektrum DEPT 135, menunjukkan bahwa atom karbon tersebut adalah atom C kuartener.

Berdasarkan data spektrum  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT 135, dapat diketahui bahwa senyawa (1) merupakan senyawa santon dengan substitusi gugus OH, 1,1-dimetilalil dan dua gugus kromen. Hal tersebut didukung dengan data pembandingan dari tiga senyawa yang ditunjukkan tabel 4.2. Senyawa-senyawa pembandingan tersebut antara lain senyawa (9), senyawa (8) sebagai pembandingan bagian b dan senyawa 1,4,6-trihidroksi-3-metoksi-2-(3-metil-2-butenil)-5-(1,1-dimetilalil)santon (30) (Magadula, 2010) sebagai pembandingan bagian a.



Tabel 4.2 Data perbandingan  $^1\text{H-NMR}$  senyawa (1) dengan beberapa senyawa santon

Nomor karbon	Senyawa (1)	Senyawa (8)	Senyawa (9)	Senyawa (30)
	$\delta_{\text{H}}$ (ppm)	$\delta_{\text{H}}$ (ppm)	$\delta_{\text{H}}$ (ppm)	$\delta_{\text{H}}$ (ppm)
1	13,48 (s)	-	13,72 (s)	13,33 (s)
4	6,69 (s)	6,32 (s)	6,23 (s)	5,67 (s)
6	8,01 (s)	-	6,36 (s)	-
1'	3,36 (s)	2,56 (dd) 2,92 (dd)	2,70 (t)	3,41 (d, 6,6 Hz)
2'	3,27 (d, 4,8 Hz)	3,78 (dd, 5,5; 7,3 Hz)	1,82 (t, 2 Hz)	5,30 (t, 1,2 Hz)
4'	1,29 (s)	1,34 (s)	1,37 (s)	1,70 (s)
5'	1,29 (s)	1,46 (s)	1,37 (s)	1,80 (s)
2''	6,27 (dd, 10,4 Hz)	-	-	6,62 (dd, 18,0; 10,8 Hz)
3''	4,98 (t, 17,6; 11,2 Hz)	-	-	5,27 (dd, 18,0; 1,3 Hz) 5,04 (dd, 10,8; 1,3 Hz)
4''	1,50 (s)	-	-	1,68 (s)
5''	1,50 (s)	-	-	1,68 (s)
1'''	2,91 (t, 6,8 Hz)	-	3,40 (t, 2 Hz)	3,51 (t, 6,5 Hz)
2'''	1,92 (t, 6,8; 6,4 Hz)	-	1,87 (t, 2 Hz)	1,89 (t, 6,5 Hz)
4'''	1,36 (s)	-	1,35 (s)	1,39 (s)
5'''	1,36 (s)	-	1,35 (s)	1,39 (s)

Tabel 4.2 menunjukkan bahwa terdapat sinyal singlet pada senyawa (9) di pergeseran  $\delta_{\text{H}}$  13,72 ppm dan  $\delta_{\text{H}}$  13,33 ppm pada senyawa (30) yaitu sinyal khas untuk proton dari gugus hidroksil terkhelat dengan gugus karbonil sehingga dapat disimpulkan bahwa terdapat gugus OH pada

C-1. Pada pergeseran  $\delta_H$  (ppm) 6,23 (s), 6,32 (s), 5,67 (s) menunjukkan terdapat atom hidrogen yang berikatan dengan C-4. Diperoleh sinyal singlet dengan pergeseran  $\delta_H$  6,36 ppm pada senyawa (9) yang menunjukkan adanya gugus hidroksil bebas yang terikat di C-6. Sedangkan pada pergeseran  $\delta_H$  (ppm) 1,70; 1,68; 1,39 dalam senyawa (30) terdapat sinyal singlet sehingga disimpulkan adanya dua gugus metil terikat pada atom karbon yang sama.

Perbandingan data  $^{13}\text{C}$ -NMR antara senyawa (1) dengan beberapa senyawa santan ditunjukkan pada tabel 4.3. Data senyawa (30) yang berfungsi sebagai pembanding bagian a menunjukkan sinyal-sinyal yang sesuai dengan gugus 1,1-dimetilalil pada senyawa (1). Sinyal-sinyal yang muncul pada spektrum senyawa (8) memperlihatkan adanya kesesuaian sinyal dengan gugus kromen terhidrogenasi pada senyawa (1). Sinyal pada struktur utama santan senyawa (1) memiliki kesesuaian dengan sinyal senyawa (9).

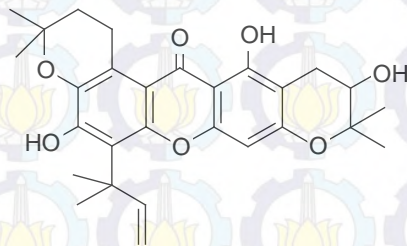
Tabel 4.3 Data perbandingan  $^{13}\text{C}$ -NMR senyawa (1) dengan beberapa senyawa santon

Nomor karbon	Senyawa (1)	Senyawa (8)	Senyawa (9)	Senyawa (30)
	$\delta_{\text{C}}$ (ppm)	$\delta_{\text{C}}$ (ppm)	$\delta_{\text{C}}$ (ppm)	$\delta_{\text{C}}$ (ppm)
1	153,1	156,2	160,5	156,2
2	108,7	105,4	111,2	105,4
3	156,1	162,2	153,3	162,2
4	110,4	94,4	93,9	107
4a	152,9	158,4	-	158,4
5	118,0	102,3	100,4	118,7
6	147,3	155,7	160,4	148,9
7	112,2	144,9	154,9	112,8
8	118,0	138,3	121,3	117,6
8a	111,3	114,9	-	113,7
9	184,6	178,9	182,6	178,9
9a	112,2	107,6	-	107,6
10a	152,9	156,8	-	152,3
1'	32,4	27,1	31,9	27,1
2'	69,6	69,6	16,0	69,6
3'	75,3	79,6	75,8	79,6
4'	26,0	20,7	26,7	20,7
5'	26,0	25,6	26,7	25,6
1''	40,1	-	-	41,9
2''	156,1	-	-	156,6
3''	109,9	-	-	104,4
4''	29,3	-	-	28,6
5''	29,3	-	-	28,6
1'''	24,4	-	32,9	22,4
2'''	32,4	-	22,27	32,9
3'''	71,0	-	75,4	75,6
4'''	26,1	-	26,4	26,5
5'''	26,1	-	26,4	26,5
2'-OH	69,6	-	69,6	69,6

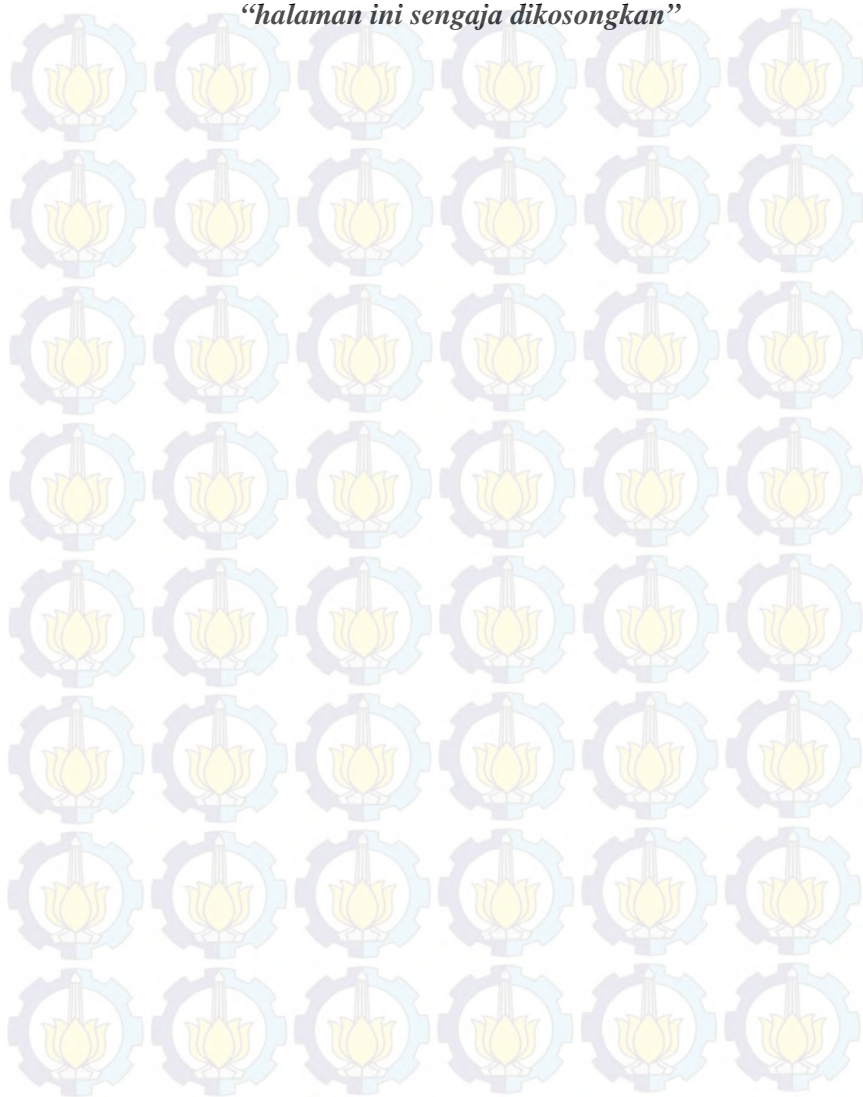
Berdasarkan analisis data spektrum UV, IR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR, dan DEPT 135 serta hasil perbandingan



dengan spektrum  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  senyawa (8), (9), dan (30), maka dapat ditentukan bahwa senyawa (1) adalah 1,6,2'-trihidroksi-5-(1'',1''-dimetilalil)-BR-santon A.



*“halaman ini sengaja dikosongkan”*



## **BAB V**

### **KESIMPULAN**

#### **5.1 Kesimpulan**

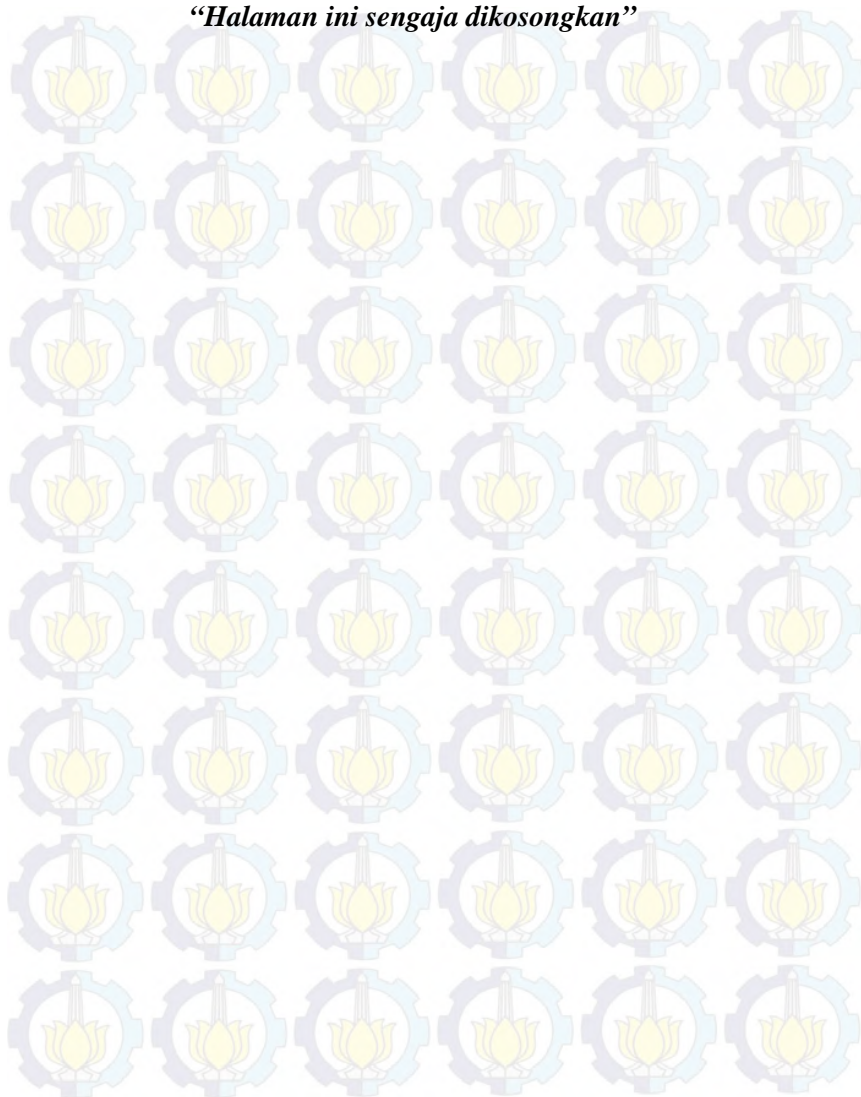
Kajian kimiawi dari ekstrak kloroform dan EtOAc dari kulit akar *G. dulcis* didapatkan satu senyawa santon tersiklasi yaitu 1,6,2'-trihidroksi-5-(1'',1''-dimetilalil)-BR-santon A. Senyawa (1) berupa kristal kuning (0,05 g) dengan titik leleh 221-222 °C.

Dengan demikian, senyawa yang telah berhasil diisolasi dari *G. dulcis* menjawab permasalahan yang dikemukakan dalam penelitian ini, yaitu menemukan turunan senyawa santon yang lain.

#### **5.2 Saran**

Jika dilihat dari senyawa yang telah dianalisis, tidak tertutup kemungkinan ditemukannya turunan senyawa santon yang lain dengan pola sama namun jenis dan posisi gugus fungsinya berbeda, sehingga perlu dilakukan penelitian lebih lanjut baik dengan metode yang sama atau berbeda.

***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***





## DAFTAR PUSTAKA

Astuti, M.D. (2008). *Isolasi Senyawa-Senyawa Fenolat dari Kayu Batang Garcinia picrorhiza* Miq.. Tesis, Jurusan Kimia ITS, Surabaya.

Balasubramanian, K., dan Rajagopalan, K. (1987). Novel Xanthones from *Garcinia mangostana*, Structures of BR-Xanthone-A and BR-Xanthone-B. *Phytochemistry*, 27, 1552-1554.

Chairungsrikerd, N., Takeuchi, K., Ohizumi, Y., Nozoe, S., Ohta, T. (1996). Mangostanol, A Prenyl Xanthone from *G. mangostana*. *Phytochemistry*, 43, 1099-1102.

Deachathai, S., Mahabusarakam, W., Phongpaichit, S., Taylor, W.C. (2005). Phenolic Compounds from The Fruit of *Garcinia dulcis*. *Phytochemistry*, 66, 2368-2375.

Deachathai, S., Mahabusarakam, W., Phongpaichit, S., Taylor, W.C., Zhang, Y.-J., Yang, C.-R. (2006). Phenolic Compounds from The Flowers of *Garcinia dulcis*. *Phytochemistry*, 67, 464-469.

Ersam, T. (2001). *Senyawa Kimia Mikromolekul Beberapa Tumbuhan Artocarpus Hutan Tropika Sumatra Barat*. Disertasi, ITB, Bandung.

Fessenden, R.J., & Fessenden, J.S. (1986). *Kimia Organik Jilid 2*. Erlangga, Jakarta.

Furniss, B.S., Hannaford, A.J., Smith, P.W.G., Tatchell, A.R. (1989). *VOGEL's: Textbook of Practical Organic Chemistry, 5<sup>th</sup> Edition*. John Wiley & Sons, Inc., New York.

- Gitter, R.J., Bobbitt, J.M., Schwarting, A.E. (1991). *Pengantar Kromatografi Terbitan Kedua*. ITB, Bandung.
- Harborne, J.B. (1987). *Metode Fitokimia Edisi Kedua*. Penerbit ITB, Bandung.
- Hart, H. (1983). *Organic Chemistry: A Short Course Sixth Edition*. Houghton Mifflin Company, Boston.
- Iinuma, M., Tosa, H., Tanaka, T., Yonemori, S. (1993). Two Xanthones from Root Bark of *Calophyllum Inophyllum*. *Phytochemistry*, 35, 527-532.
- Iinuma, M., Tosa, H., Tanaka, T., Riswan, S. (1996). Three New Xanthone from The Bark of *Garcinia dioica*. *Chem. Pharm. Bull*, 44, 232-234.
- Lukis, P.A. (2011). *Dua Senyawa Mangostin dari Ekstrak n-heksana Pada Kayu Akar Manggis (Garcinia mangostana, Linn.) Asal Kab. Nganjuk, Jawa Timur*. Skripsi, Jurusan Kimia ITS, Surabaya.
- Magadula, J.J. (2010). A Bioactive Isoprenylated Xanthone and Other Constituents of *Garcinia edulis*. *Fitoterapia*. 81, 420-423.
- Merza, J., Aumond, M.-C., Rondeau, D., Dumontet, V., Ray, A.-M. L., Séraphin, D., Richomme, P. (2004). Prenylated Xanthones and Tocotrienols from *Garcinia virgata*. *Phytochemistry*, 65, 2915-2920.
- Moldoveanu, S.C. dan David, D. (2002). *Sample Preparation in Chromatography Volume 65 (Journal of Chromatography Library)*. Elsevier Science B.V., Amsterdam.

Rodig, O.R., Bell, C.E., Clark, A.K. (1990). *Organic Chemistry Laboratory Standart and Microscale Experiment*. Saunders College Publishing, Forth Worth.

Singh, P.R., Gupta, D.S., Bajpaj, K.S. (1990). *Experimental Organic Chemistry*. Mac Graw Hill Publishing Co. Ltd., New Delhi.

Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R. (2007). *Principles of Instrumental Analysis*, 6<sup>th</sup> Edition. Thomson Higher Education, United State.

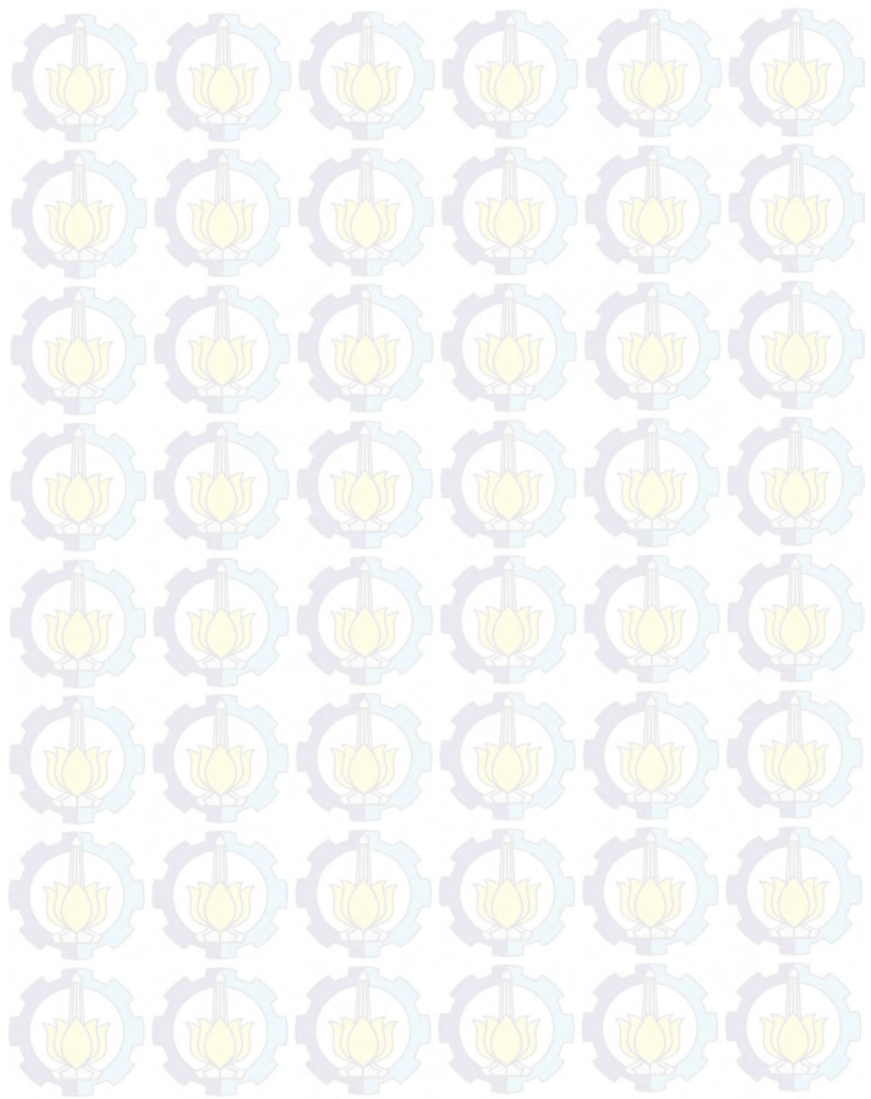
Vo, H.T., Nguyen, N.-T. T., Maas, G., Werz, U.R., Pham, H.D., Nguyen, L.-H. D. (2012). Xanthones from The Bark of *Garcinia pedunculata*. *Phytochemistry Letters*, 5, 766-769.

Waterman, P.G., Crichton, E.G. (1980). Xanthones and Biflavonoids from *Garcinia densivenia* Stem Bark. *Phytochemistry*, 19, 2723-2726.

Wauquier, J.P. (2000). *Petroleum Refining 2: Separation Processes*. TECHNIP Editions, Paris.

Wiart, C. (2006). *Ethnopharmacology of Medicinal Plants : Asia and the Pasific*. Humana Press Inc., New Jersey

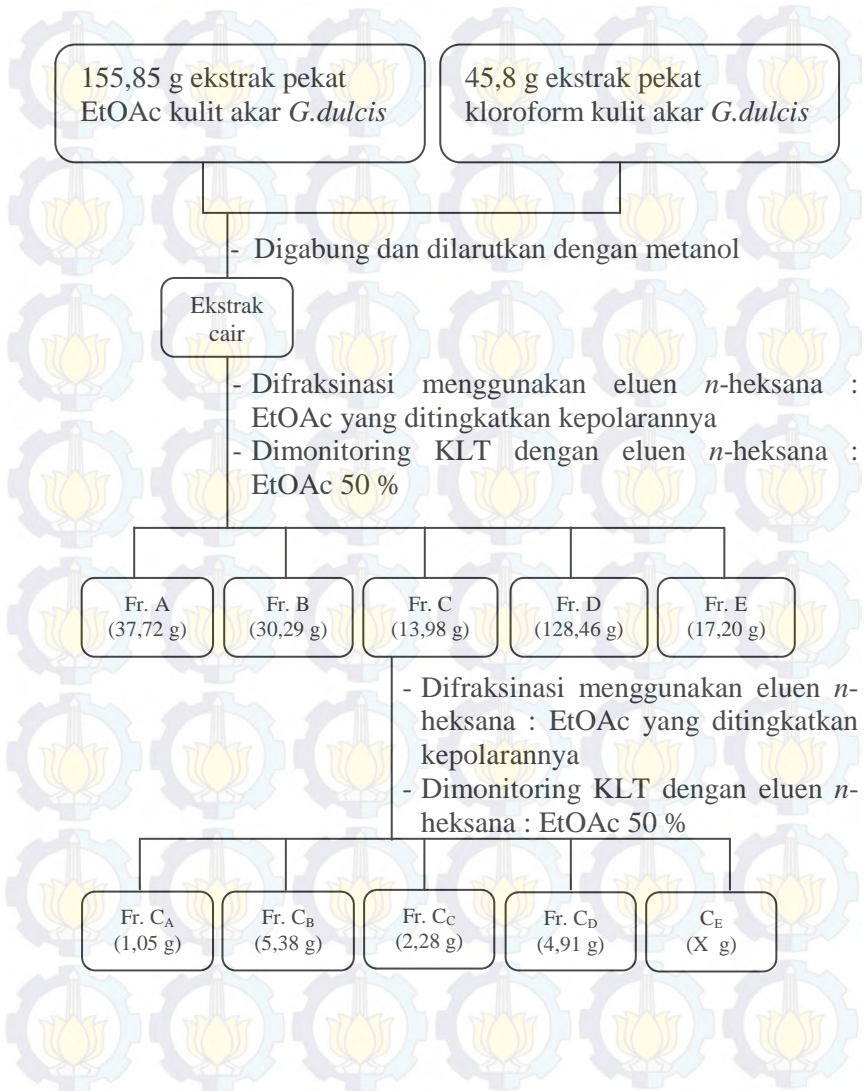
*“halaman ini sengaja dikosongkan”*





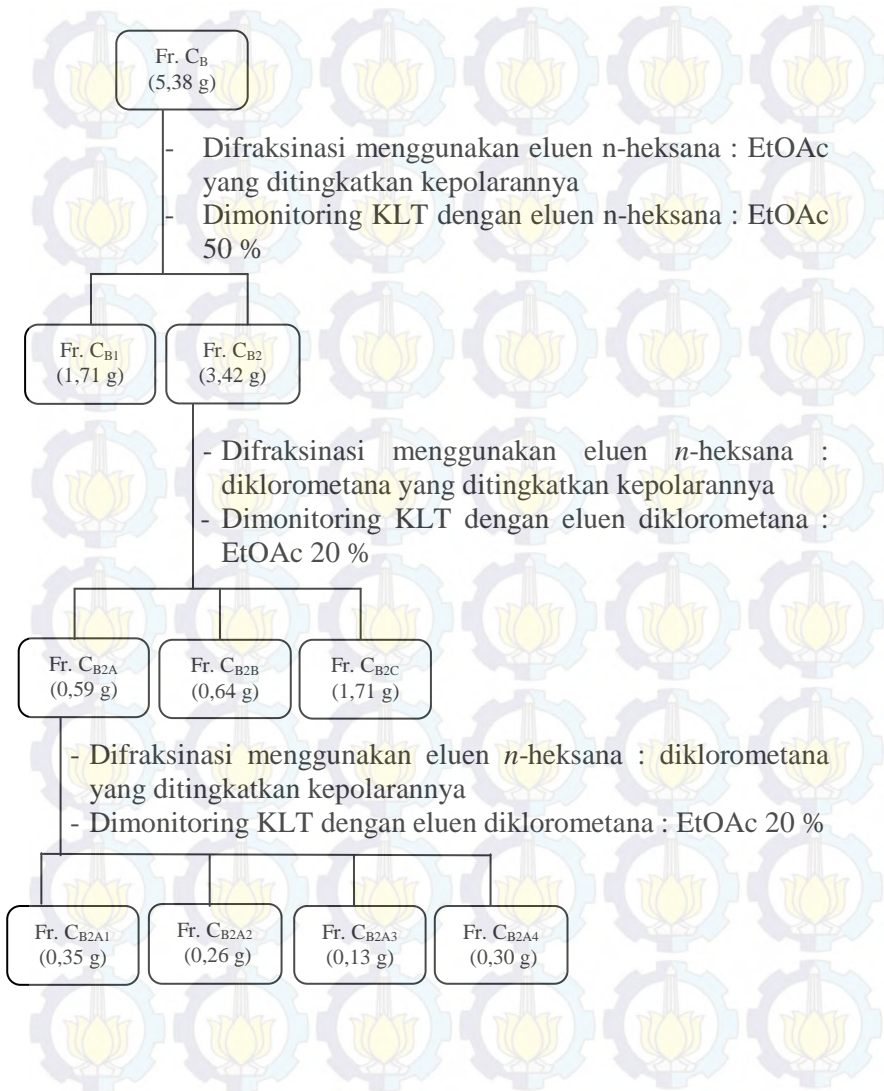
## Lampiran A

### Skema Kerja Isolasi dan Fraksinasi Ekstrak Gabungan

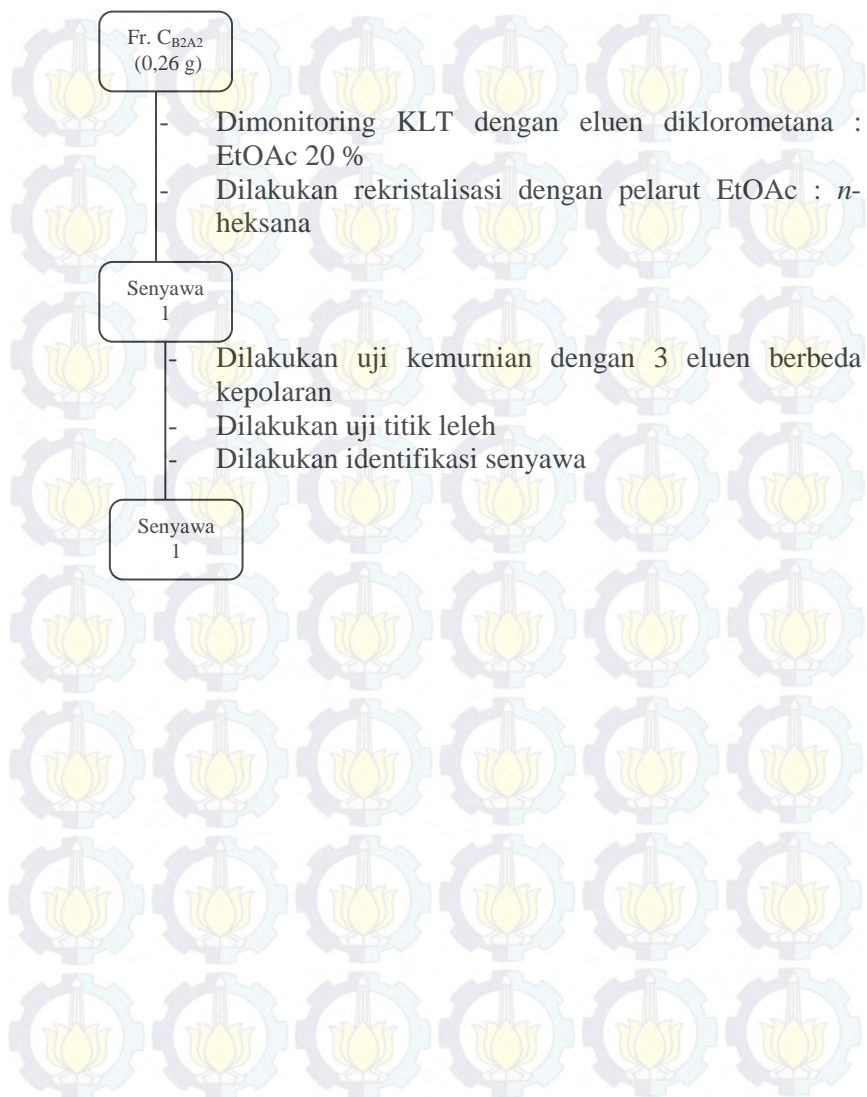


## Lampiran B

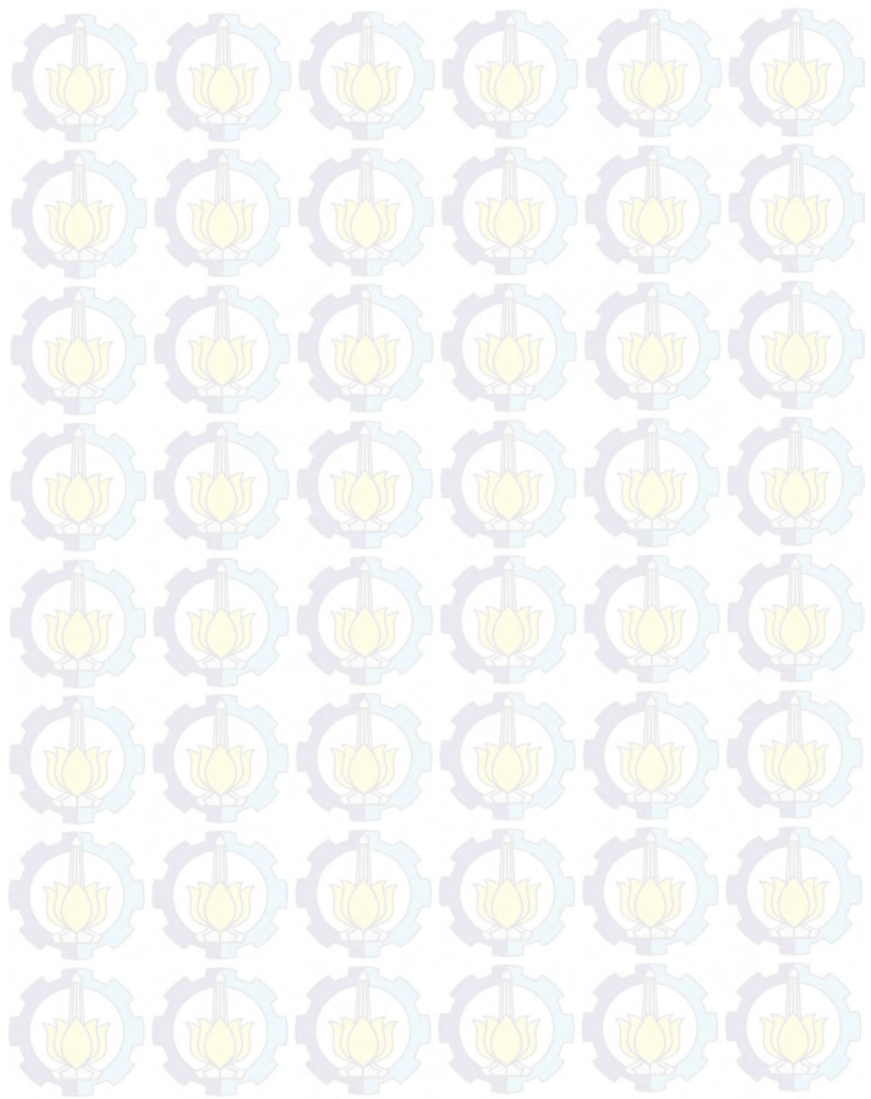
### Skema Kerja Fraksinasi Fraksi C<sub>B</sub>



### Lanjutan Skema Kerja Fraksinasi Fraksi C<sub>B</sub>



*“halaman ini sengaja dikosongkan”*

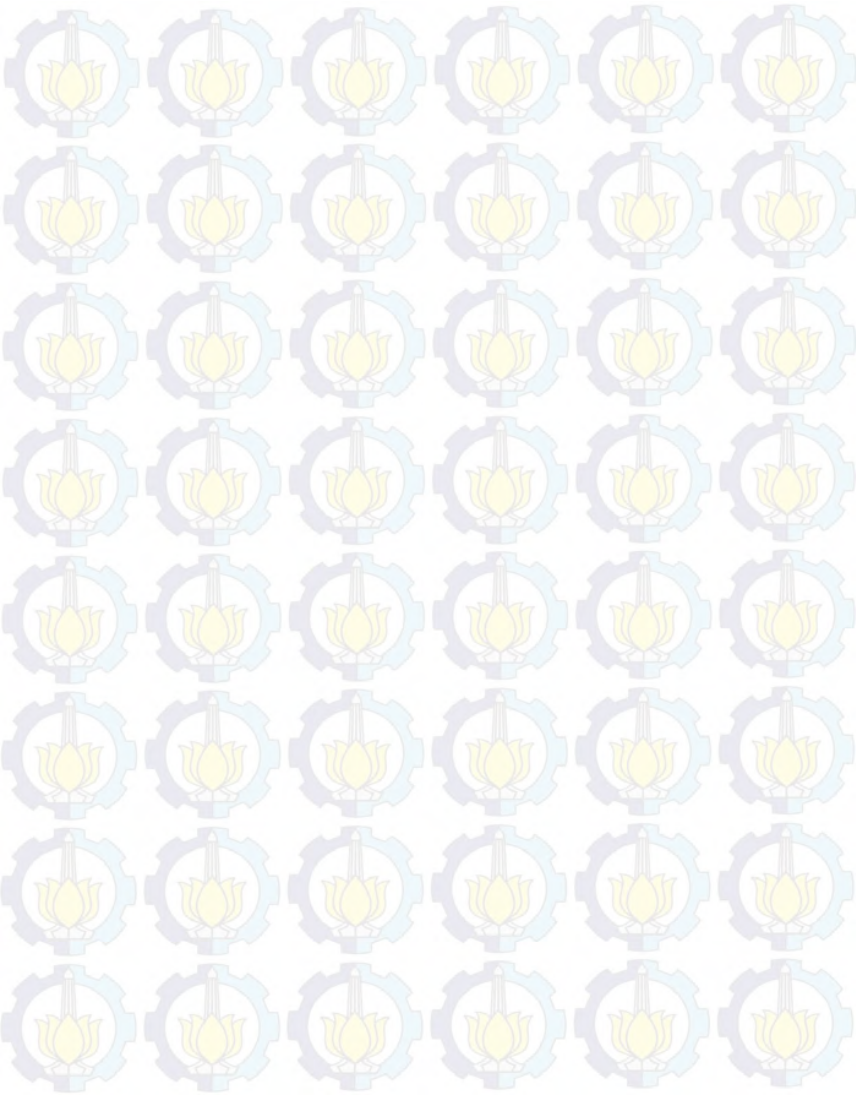




## BIODATA PENULIS



Penulis lahir di Mojokerto, pada tanggal 25 November 1992. Anak kedua dari pasangan Bpk. Heru Ismanto, M.Si dan Ibu Wiwik Sulistyowati, S.Pd. dan diberi nama Aviarina Widya Ismanto, biasa dipanggil Avi. Penulis telah menempuh jalur pendidikan mulai SDN Karah III Surabaya (2004), SMPN 6 Surabaya (2007), SMAN 4 Surabaya (2010) dan diterima di jurusan Kimia ITS pada tahun 2010 melalui jalur PMDK dengan NRP 1410100009. Penulis memilih Tugas Akhir di bidang Kimia Bahan Alam dengan dosen pembimbing Prof. Dr. Taslim Ersam, MS. Selama masa perkuliahan, penulis pernah aktif dalam organisasi sebagai staf departemen hubungan mahasiswa bidang internal (2011-2012) dan aktif mengikuti beberapa pelatihan, seminar, study tour, Program Kreatifitas Mahasiswa (PKM 2012-2013). Penulis pernah menjadi asisten praktikum Sintesis Senyawa Organik untuk mahasiswa Kimia dan Kimia Organik untuk mahasiswa Biologi.



$C_{B1}$ (1,7148 g)	$C_{B2}$ (3,4252 g)
------------------------	------------------------